УДК 532.64:669.017

Т.М. Дуда, канд. техн. наук, О.Б. Логинова, д-р. хим. наук, В.Н. Ткач, канд. физ.-мат. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ПАЙКЕ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ПСТМ СЕРЕБРЯНЫМИ ПРИПОЯМИ

The regularities of the soldered scam formation in the contact interaction of cBN small polycrystals with multilayer coatings have been studied. It has been shown that the use of low-temperature methods of coating exclude the stressed zones and cracks in polycrystals, thus retaining the initial strength and physico-mechanical properties of the products.

Основным способом получения неразъемных соединений при изготовлении лезвийного инструмента с применением мелкоразмерных поликристаллических сверхтвердых материалов (ПСТМ) является пайка [1–5]. Паяные соединения ПСТМ с металлами получают с помощью предварительной металлизации поверхности твердой фазы специальными составами с последующей пайкой обычными припоями по металлизированной поверхности (двухступенчатый процесс) или специально разработанными припоями, обильно смачивающими и металлы, и ПСТМ (одноступенчатый процесс).

Пайку при одноступенчатом процессе проводят в вакууме в присутствии сплавов на основе меди, серебра и олова с добавками адгезионно-активных относительно вещества твердой фазы компонентов (титана, хрома, молибдена). В результате применения этого метода удельная прочность контакта ПСТМ — металл превышает 150 МПа. При двухступенчатом процессе одно- или многослойные покрытия наносят на ПСТМ вакуумным и химическим методом, магнитным распылением либо другим способом с последующей пайкой высокопластичными припоями при температуре плавления до 1000 С.

Наносимые покрытия должны быть функциональными, сохранять прочность исходного материала, защищать его от действия агрессивных сред в процессе изготовления и эксплуатации инструмента или изделия, обеспечивать прочное закрепление в инструменте при его работе. Для достижения высокой адгезии покрытия к ПСТМ используют металлы, которые различными методами наносят на предварительно нагретую поверхность твердой фазы, что обусловливает образование химической связи на границе раздела ПСТМ – покрытие.

Цель настоящей работы — разработать многослойные низкотемпературные многофункциональные покрытия для мелкоразмерных ПСТМ (диаметром 2–5 мм) на основе кубического нитрида бора и исследовать контактное взаимодействие металлизированных поликристаллов кубического нитрида бора (ВNсф) с серебряными припоями. Для нанесения покрытий использовали методы химического восстановления (палладий; никель—фосфор), электрохимического осаждения (медь, серебро) и газотранспортных реакций (титан). Динамику увеличения массы покрытий с течением времени определяли аналитически, а соответствующее изменение толщины покрытий измеряли оптическим микрометром.

Контактное взаимодействие металлизированных поликристаллов $BN_{c\varphi}$ с серебряными припоями марки Π Cp-72 изучали на шлифах, полученных в результате выдержки в вакууме (5· 10^{-3} Π a) в течение 15–20 мин при температуре 950 °C, методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа с программно-цифровой обработкой изображения на электронным микроскопе-анализаторе ZEISS VLTRA-SS (разрешение – 1 нм) модернизированного аналогового микроскопа BS-340.

Формирование покрытий на ПСТМ. Поликристаллы $BN_{c\phi}$ металлизировали многослойными покрытиями составов титан—медь—серебро и никель—фосфор—медь—серебро. В обоих покрытиях содержался также химически осажденный палладий в количестве 0.8-1.0~% (мас.).

Титан наносили в среде аргона высокого класса очистки при температуре 720–750 °C в течение 20–25 мин с последующим охлаждением в защитной среде. Сущность метода заключается в каталитическом восстановлении титана при температуре выше температуры разложения гидрида титана, связывании и выводе из рабочей зоны водорода и диффузии титана галогенным носителем к покрываемой поверхности. Полученное титановое покрытие представляло собой серый плотно упакованный, равномерный, с высокой адгезией по всей поверхности осадок (толщина покрытия – 4–5 мкм).

Никель восстанавливали на активированную палладием поверхность ПСТМ при восстановлении никеля гипофосфитом натрия по электрохимическому механизму. Рабочая толщина покрытия составила 8–8,5 мкм.

Медное и серебряное покрытия наносили на слой титана или никеля также электро-химическим методом. Оптимальная продолжительность выдержки для наращивания медного покрытия толщиной 125-130 мкм составляла 120-125 мин, серебряного покрытия толщиной 9-11 мкм -10-12 мин (табл. 1).

Таблица 1. Изменение привеса и толщины покрытий на ПСТМ с течением времени (средние показатели)

Материал покрытия и его характеристики		Продолжительность металлизации, мин,								
		при толщине покрытия, мкм								
		20	40	60	80	100	120	140		
Никель	Привес,									
	МΓ	27,2	38,4	52,7	69,3	81,1	93,6	106,4		
(никель-	Толщина,									
фосфор)	МКМ	4,2	5,9	8,13	10,7	12,5	14,5	16,4		
	Привес,									
Медь	МΓ	29,1	84,3	128,6	176,0	224,0	269,0	319,3		
	Толщина,									
	MKM	20,0	42,0	64,0	87,0	106,0	128,0	149,0		
Серебро	Привес,									
	МΓ	22,5	29,2	37,4	45,8	53,3	61,2	67,7		
	Толщина,									
	МКМ	18,1	28,4	37,4	48,3	59,0	70,2	83,2		

Контактное взаимодействие металлизированных поликристаллов $BN_{c\phi}$ с серебряными припоями. Результаты исследования контактного взаимодействия металлизированных поликристаллов $BN_{c\phi}$ с серебряными припоями марки ПСр-72 свидетельствуют, что при взаимодействии элементов многослойных покрытий с припоем существенно искривляется межфазная граница ПСТМ — припой (рис. 1a, 2a), что свидетельствовует об адгезионной природе сформированного контакта.

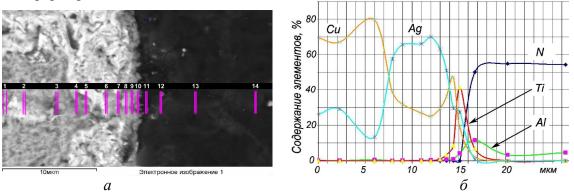


Рис. 1. Растровомикроскопическое изображнение с указанием точек, в которых проведен рентгеноспектральный анализ (а) и кривые распределения элементов в зоне паяного контакта ΠCTM – покрытие Ti–Cu–Ag – припой (б).

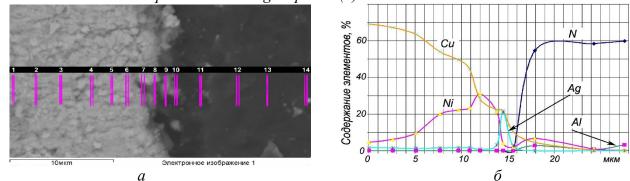


Рис. 2. Растровомикроскопическое изображнение с указанием точек, в которых проведен рентгеноспектральный анализ (а) и кривые распределения элементов в зоне паяного контакта ΠCTM – покрытие Ni–P–Cu–Ag – припой (б).

В обоих случаях в результате микрорентгеноспектрального анализа выявлена значительная неоднородность распределения элементов по сечению паяного шва (рис. 16, 26, табл. 2, 3).

Таблица 2. Элементный состав зоны контактного взаимодействия металлизированных (титан-медь-серебро) поликристаллов $BN_{c\phi}$ с серебряными припоями в точках 1–14 (см. рис. 1a)

(cm. phc. 1a)												
Точка	Содержание элемента (вес. %)											
	Al	Si	S	Ti	Cu	Ag	В	N	Mg			
1	0,21	0,34	3,80	0,12	69,40	26,14	ı	ı	_			
2	0,24	0,27	3,31	0,01	67,02	29,16	ı	ı	_			
3	0,55	1,32	3,48	ı	79,58	13,34	ı		_			
4	0,09	0,84	2,75	ı	38,74	57,58	ı		_			
5	0,16	0,46	2,06	ı	31,76	65,56	I		_			
6	0,27	0,38	3,17	0,16	26,92	66,11	I		_			
7	0,37	0,51	3,96	0,09	25,15	69,92	ı	-	_			
8	0,38	0,45	5,73	0,87	29,50	63,07	_	_	_			
9	0,67	0,70	7,83	3,54	36,23	51,04	-		_			
10	0,96	0,70	12,77	8,63	47,22	29,71	ı		_			
11	4,12	1,92	6,61	41,21	18,70	27,45	ı		_			
12	11,58	0,27		6,81	2,11	0,85	27,61	50,15	0,62			
13	3,33	_		0,01	0,19	0,04	40,55	54,84	1,04			
14	4,60	_		_	0,23	0,07	39,68	54,29	1,14			

Таблица 3. Элементный состав зоны контактного взаимодействия металлизированных (никель-фосфор-медь-серебро) поликристаллов $BN_{c\phi}$ с серебряными припоями в точках 1–14 (см. рис. 2a)

MAX I II (· · ·	,									
Точка	Содержание элемента (вес. %)										
	Al	S	Ni	Cu	Ag	P	N	В	Si	Mg	
1	_	10,74	4,60	69,12	1,54	_	_	-	_	_	
2	_	10,13	6,23	67,21	1,50	-	_		_	_	
3	_	10,01	9,58	63,42	1,37	ı	_	ı	_		
4	_	9,91	19,90	53,97	1,38	ı	_	ı	_		
5	_	11,47	22,16	49,61	1,65	ı	_	ı	_		
6	_	9,86	23,39	44,43	1,55	0,38	_	ı	_		
7	_	5,26	30,92	28,18	0,72	1,44	9,84		_	_	
8	_	4,25	21,39	22,39	3,09	1,70	22,99		0,24	-	
9	_	4,68	4,01	21,97	21,01	-	_		_	_	
10	_	1,79	1,96	10,32	2,68	-	21,07	14,55	_	_	
11	2,70		6,75	4,53			54,68	29,57	0,46	1,29	
12	0,68		1,02	0,35		_	58,44	39,25	_	0,26	
13	_	_	0,26	0,25	_	_	59,89	39,27	_	_	
14	3,02	_	0,40	0,26	_		57,57	38,74	_	_	

Как и в случае активной пайки [6], паяный шов, образованный элементами многослойного покрытия титан—медь—серебро при контактном взаимодействии с серебряным припоем, можно условно разделить по составу на три зоны: первая (точки 1–3) обогащена медью, вторая (точки 4–9) — серебром, третья, граничная с ПСТМ (точки 10–12) — титаном (рис. 1а). Высокое химическое сродство титана с компонентами твердой фазы и незначительная растворимость его в расплаве медь—серебро способствуют сохранению нанесенного слоя покрытия. Общая зона интенсивной реактивной диффузии — 6–8 мкм. Структура паяного шва, который образуется при взаимодействии поликристаллов $BN_{c\phi}$, металлизированных никель-фосфор-медь-серебро, (см. рис. 2а) и распределении элементов в зоне контактного взаимодействия (см. рис. 2б, табл. 3), более однородная по сечению. Наиболее интенсивно в зону контакта с покрытием на основе никеля мигрирует медь, серебро более равномерно распределено по толщине паяного шва. Основное содержание фосфора сосредоточено непосредственно на контактной границе с ПСТМ.

Металлизированные ПСТМ были использованы при изготовлении режущих элементов лезвийного инструмента и выглаживателей для отделочно-упрочняющей обработки закаленных и незакаленных сталей, чугунов, цветных металлов. На рис. За представлен общий вид металлизированных поликристаллов $BN_{c\varphi}$ и выглаживателей со впаянными серебряными припоями и заточенными вставками из металлизированного ПСТМ (рис. 36).



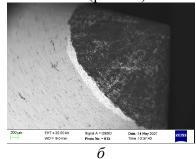


Рис. 3. Общий вид металлизированных поликристаллов $BN_{c\phi}$ (размером 2,5 и 5 мм) и выглаживателей со впаянными серебряными припоями и заточенными металлизированными вставками из ΠCTM (a), а также увеличенный вид выглаживателя (б).

Практические испытания и промышленное использование изготовленных резцов и выглаживателей показали, что ПСТМ надежно закреплены в державках, выдерживают большие усилия в процессе работы и многократную перезаточку по мере изнашивания, что позволяет эффективно и долго использовать дорогостоящий сверхтвердый материал. Низкотемпературные способы нанесения покрытий исключают появление напряженных зон и трещин в ПСТМ, сохраняя исходную прочность и физико-механические свойства изделий.

Литература

- 1. Сверхтвердые материалы / Под ред. И. Н. Францевича. К.: Наук. думка, 1980. 296 с
- 2. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. К.: Наук. думка, 1972. 196 с.
- 3. Найдич Ю. В., Колесниченко Г. А. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. К.: Наук. думка, 1968. 174 с.
- 4. Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов / Ю. В. Найдич, Г. А. Колесниченко, И. А. Лавриненко, Я. Ф. Моцак. К.: Наук. думка, 1977. 186 с.
- 5. Исследование структурных и капиллярных характеристик металлических нанопленок, нанесенных на оксидные материалы для их пайки и сварки / Ю. В. Найдич, И. И. Граб, Б. Д. Костюк и др. // Наноструктурное материаловедение. − 2006. − № 1. − С. 31–40.
- 6. Колесниченко Г.А., Мартиросян А.М., Зюкин Н.С. Контактное взаимодействие поликристаллов на основе нитрида бора в спаях с металлами // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1992. Вып. 27. С. 56–60.
- 7. Ткач С. В. Особливості використання растрової електронної мікроскопії при дослідженні композитних надтвердих матеріалів та багатошарових плівкових покриттів // Сверхтвердые материалы. 2005. № 2. С. 45–51.
- 8. Хоперия Т. Н. Химическое никелирование неметаллических материалов. М.: Металлургия, 1982. 144 с.

Поступила 13.06.08